



Amt  
für Erfindungs-  
und Patentwesen

# PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

88 122

Zusatzpatent zum Patent: —

Anmeldetag: 24. VII. 1970 (WP H 01 m / 149 063)

Priorität: —

Ausgabetag: 20. II. 1972

Kl.: 21 b, 7/01

Int. Cl.: H 01 m,  
13/02

Erfinder zugleich Inhaber:

Dr. Eberhard Hollax  
Dr. Werner Leuschke  
Dr. Klaus Zimmermann  
Dipl.-Chem. Eberhard Mai

## Verfahren zur Erzeugung einer kontinuierlichen Hydrophobieänderung über den Querschnitt von Elektroden für galvanische Elemente

1 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer kontinuierlichen Hydrophobieänderung über den Querschnitt von Elektroden für galvanische Elemente. Derartige Elektroden eignen sich vorzugsweise für den Einsatz in Brennstoffelementen und Hybridsystemen. Nach dem Verfahren können sowohl Elektroden oder Teile derselben für die Sauerstoffreduktion als auch für die Brennstoffoxidation hergestellt werden. Es wurde bereits vorgeschlagen, hydrophobe Kohleelektroden durch Tränken katalytisch hochaktiver Kohlekörper mit Lösungen bzw. Dispersionen von Hydrophobieungsmitteln, wie Polyäthylen, Polytetrafluoräthylen, Paraffin und anderen herzustellen. Um eine gleichmäßige Verteilung der flüssigkeitsabweisenden Substanzen zu erreichen, muß eine homogen aktivierte Kohle vorliegen. Dies ist technologisch aber sehr schwer und mit unbefriedigender Reproduzierbarkeit zu erreichen. Ein weiterer Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die so aufgebraute Hydrophobierungsmittelschicht relativ leicht vom Elektrolyten unterwandert werden kann.

Zur Vermeidung der geschilderten Nachteile können hydrophobe Kohleelektroden auch durch Vermischen von Kohlepulver mit hydrophobem Bindemittel und anschließendem Heiß- oder Kaltverpressen gefertigt werden. In diesen Fällen wird aber ein relativ hoher Anteil an Bindemittel erforderlich, um eine ausreichende Hydrophobie zu erreichen. Mit zunehmendem Bindemittelgehalt wird aber die katalytische Aktivität und die Elektronenleitfähigkeit stark herabgesetzt.

2 Es ist bekannt, Mischungen zu verpressen, bei denen das Bindemittel gleichzeitig als hydrophobierender Film vor dem Verdichten auf den Kohlepartikeln abgeschieden wird.

5 Die Verknüpfung von hoher Leistung mit guter Hydrophobie und Dichtigkeit der Elektroden ist mit Mehrschichtelektroden möglich. Es sind Elektroden mit abgestufter Hydrophobie bekannt, wobei der Elektrolyt nahe der Elektrolytseite fixiert wird. Die Herstellung dieser Elektroden geschieht durch Aufsprühen und Aufsintern von polyäthylen- und polytetrafluoräthylengebundenen Kohleschichten auf eine mit Tetrafluoräthylen hydrophobierte Nickelsinterfolie und anschließende Verdichtung. Elektrolytseitig werden 3 Kohleschichten, meist 10 5, 10 und 15% Polyäthylen, das bei 120 °C in Xylol gelöst ist, aufgespritzt. Sie befinden sich auf teflungebundenen Kohle-Graphitschichten, welche die Funktion der Sperrung des Elektrolyten übernehmen.

15 Die Aufsprühung von Kohle-Polyäthylenschichten oder anderen Kohle-Bindemittelschichten, in denen das Bindemittel gelöst oder feindispers verteilt ist, führt zur Umhüllung des Kohlekorns durch einen Polyäthylenfilm und damit zur starken Verminderung der Elektronenleitfähigkeit und zur Herabsetzung der katalytischen Aktivität der 20 Kohle.

Ausgehend von den geschilderten Nachteilen, besteht der Zweck der Erfindung in der Schaffung von Kohleelektroden mit hoher Leistung, guter Hydrophobie und hinreichender elektronischer Leitfähigkeit.

25 30 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Kohle-

elektrode zu schaffen, die bei geringem Betriebsdruck beziehungsweise Atmosphärendruck mit hohem Wirkungsgrad der Gasumsetzung sowie mit hoher Leistung über lange Zeit betrieben werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe mit einer ein Stützgerüst enthaltenen Kohleelektrode gelöst, deren Hydrophobie sich kontinuierlich über den Elektrodenquerschnitt ändert und deren Kohlekörper nicht vollständig vom Bindemittelfilm umhüllt werden. Die dem Elektrolyten zugewandte Elektrodenfläche enthält den geringsten Bindemittelanteil.

Erfindungsgemäß werden mehrere Kohleschichten, beispielsweise solche mit einem Gehalt an Niederdruckpolyäthylenpulver von 4, 8, 12 und 16%, aufdosiert und anschließend angesintert sowie verdichtet. Sodann wird die Elektrode mit einem Lösungsmittel, beispielsweise Xylol, getränkt und bei geeigneten, vom Lösungsmittel abhängigen Temperaturen getrocknet. Dabei wird vorzugsweise das in den Poren vorhandene Bindemittel kurzzeitig gelöst und mit der Verdampfung des Lösungsmittels in den Poren als Film wieder abgeschieden. Die Verdampfungszeit wird dabei so gewählt, daß das gelöste Bindemittel teilweise in die bindemittellärmeren Poren der Elektrode eindringt, wodurch gemäß dem Konzentrationsgefälle eine kontinuierliche Hydrophobieänderung erzielt werden kann.

Eine weitere Verfahrensvariante liegt darin, daß die Lösungsfähigkeit wie auch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels durch die Verwendung von Gemischen, z. B. Xylol/Benzol/Tetrahydrofuran, gesteuert werden kann.

Es wurde gefunden, daß auch Einschichtelektroden mit einer über den Elektrodenkörper gleichmäßig verteilten Hydrophobie hergestellt werden können, indem Preßlinge aus Aktivkohle und Bindemittel mit einem Lösungsmittel, wie Xylol getränkt werden. Durch anschließendes Verdampfen entweicht selbiges wieder, wodurch das Bindemittel als Film abgeschieden wird und die Hydrophobie des Elektrodenkörpers erhöht.

Erfindungsgemäß können in allen Fällen dem Lösungsmittel auch monomere Kohlenwasserstoffe, wie Styrol zugesetzt werden, die während des Prozesses der Lösungsmittelverdampfung polymerisieren.

Es wurde weiterhin gefunden, daß dem Lösungsmittel auch Substanzen mit wasserabweisenden Eigenschaften, wie z. B. Paraffine, zugesetzt werden können, die eine Verstärkung des erfindungsgemäß erzielbaren Hydrophobieeffektes bewirken.

Die Erfindung soll nachstehend an folgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Beispiel:

1. Eine aus drei Schichten aufgebaute Elektrode aus Kohle WDK 0,2-1 und dem Bindemittel Niederdruckpolyäthylen in der Schichtanordnung Kohle mit 5% Bindemittel, Kohle mit 10% Bindemittel und Kohle mit 15% Bindemittel auf einem geeigneten leitfähigen Stützgerüst wird wie folgt behandelt:

Der Elektrodenkörper wird entweder auf 80°C erwärmt und anschließend in Xylol oder im Vakuum bei Normaltemperatur getränkt. Anschließend wird 2 Std. auf 130 bis 150°C erhitzt, wodurch sich ein Teil des Bindemittels

löst und als feiner Film auf der Oberfläche und in den Poren abscheidet. Bei der anschließenden elektrochemischen Messung zeigten die behandelten Elektroden beträchtlich höhere Hydrophobie als vorher.

5. Bei einem Aktivitätsverlust von 15% und einer Zunahme des Widerstandes um 20% wurde eine Erhöhung der Lebensdauer beim Arbeiten ohne Überdruck um den Faktor 8 erreicht.

2. Dem Xylol wird vor dem Tränkungsverfahren eine bestimmte Menge, vorzugsweise zwischen 1 und 5%, eines niedrig anpolymerisierten Styrols zugesetzt. Während des Erhitzens polymerisiert das Styrol vollständig, wodurch eine zusätzliche Erhöhung der Hydrophobie erreicht wird.

15 Die Abnahme der Aktivität lag dabei zwischen 15 und 20% bei einer Widerstandszunahme von 20 bis 25%, die Lebensdauer erhöhte sich um den Faktor 10.

3. Dieses Verfahren läßt sich auch auf Hochdruckpolyäthylen anwenden.

20 Elektroden, bestehend aus Kohle P 33 in einer Schichtanordnung Kohle und 5% Hochdruckpolyäthylen, Kohle mit 10% PE-ND und Kohle mit 20% PE-ND auf einem leitenden Stützgerüst ergaben bei der erfindungsgemäßen Behandlung bei einem Aktivitätsverlust von 5% und einer Widerstandszunahme von 10 bis 12% eine Erhöhung der Lebensdauer bei 50 mA/cm<sup>2</sup> mit Sauerstoff bei 65°C und den Faktor 2.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung einer kontinuierlichen Hydrophobieänderung über den Querschnitt von Elektroden für galvanische Elemente, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelpartikel der Porenoberfläche durch Tränken von Mehrschichtelektroden mit Lösungsmitteln und anschließendes Verdampfen desselben als hydrophobierender Film abgeschieden werden und die Hydrophobie sich kontinuierlich über den Elektrodenquerschnitt ändert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Mehrschichtelektroden mit kontinuierlicher zunehmender Hydrophobie hergestellt werden, indem das Lösungsvermögen wie auch die Verdampfungsgeschwindigkeit durch Verwendung von Lösungsmittelgemischen gesteuert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß auch Einschichtelektroden gleichmäßiger Hydrophobie hergestellt werden können.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel noch ein zusätzliches Hydrophobieierungsmittel enthalten kann, daß zusammen mit den gelösten Partikeln des Bindemittels abgeschieden wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem Lösungsmittel monomere Kohlenwasserstoffe, z. B. Styrol, zugesetzt werden, die bei dem beschriebenen Arbeitsgang polymerisieren, wodurch eine zusätzliche Erhöhung der Hydrophobie erreicht wird.

<b>German Democratic Republic</b>	<b>PATENT</b>	<b>88122</b>
	<b>Business Patent</b>	
<b>Office of Inventions and Patents</b>	Granted pursuant to §5 Para. 1 of the Law Amending the Patent Law	
	Supplementary patent to patent: ---	<b>Cl.: 21b, 7/01</b>
	Filing date: July 24, 1970 (WP H 01m / 149 063)	
	Priority: ---	<b>Int. Cl.: H01m, 13/02</b>
	Issue date: <b>February 20, 1972</b>	

Inventors as well as patent holders:

Dr. Eberhard Hollax  
Dr. Werner Leuschke  
Dr. Klaus Zimmermann  
Eberhard Mai, Graduate in Chemistry

### **Method for generating a continuous hydrophobic change across the cross-section of electrodes for galvanic elements**

The combination of high performance with effective hydrophobia and imperviousness of the electrode is possible with multilayer electrodes. Electrodes with graduated hydrophobia are known, the electrolyte being fixed in proximity to the electrolyte side. These electrodes are produced by means of spraying and sintering polyethylene- and polytetrafluoroethylene-bound carbon layers onto a nickel sintered foil waterproofed with tetrafluoroethylene, followed by sealing. On the electrolyte side, three carbon layers, usually 5, 10 and 15% polyethylene dissolved in xylene at 120°C, are sprayed on. They are disposed on Teflon-bound carbon-graphite layers, which assume the function of blocking the electrolyte.

Spraying on carbon-polyethylene layers or other carbon binder layers, in which the binder is dissolved or distributed in a finely dispersed manner, leads to coating of the carbon core with a polyethylene film and, as a result, to a substantial reduction in electron conductivity and a reduction in the catalytic activity of the carbon.

Proceeding from the disadvantages described, the purpose of the invention is to create carbon electrodes having high performance, good hydrophobia and adequate electronic conductivity.

The goal is achieved, according to the invention, with a carbon electrode containing a supporting framework, the hydrophobia of said electrode continuously changing across the electrode cross-section and its carbon body not being fully encased by the binder film. The electrode surface facing the electrolyte contains the smallest proportion of binder.

According to the invention, several carbon layers, such as those containing 4, 8, 12 and 16% low-pressure polyethylene powder, are metered on and subsequently sintered on as well as sealed. Then the electrode is impregnated with a solvent, such as xylene, and dried at suitable temperatures that are dependent on the solvent. In this process, the binder contained in the pores is preferably dissolved for a brief period of time and, upon evaporation of the solvent in the pores, deposited again as a film. The evaporation time, in this connection, is selected in such a way that the dissolved binder partially penetrates those pores of the electrode that are more deficient in binder content, so that, as a result of the concentration gradient, a continuous change in hydrophobia can be achieved.